報　告

大気中のオキシダント自動測定機の精度試験

清宮隆治　泉川碩雄　吉岡秀俊

1　目　的

現在，東京都では，一般環境大気測定局35局等でオキシダントの自動測定を行っている。

現在オキシダントは，大気汚染緊急時（注意報）レベルの汚染が出現する唯一の汚染物質であることから，測定精度の維持や安定性の確保が特に要求されている。

大気中のオキシダント測定方法としては，環境庁告示に中性よう化カリウム溶液を吸収液とした吸光光度法による測定方法が定められ，JIS B 7957「大気中のオキシダント自動計測器」で性能基準が示されている。

また，JIS B 7957の中では動的校正方法が示されており，昭和52年7月には環境庁より具体的な校正方法として動的校正マニュアルに取りまとめられている。現在，東京都においてもこれらに沿って，購入や維持管理されている。

以上のことから，現状のオキシダント自動測定機の精度及び校正方法の確認を目的に本精度試験を実施した。

2　調査内容

吸光光度法による市販の2機種について精度試験を実施すると共に，動的校正法の一種類であるガス滴定法(GPT）について検討した。

3　調査期間

平成2年1月～2月

4　調査対象機種

調査に供した，吸光光度法オキシダント自動測定機の機種概要を表1に示す。

両機種とも，メーカーより借り上げた機器である。

2次標準として用いたオゾン計（乾式）は，紫外線吸収法によるものである。

表1　オキシダント自動測定機機種概要

項　目	電気化学計器 GXH−73M	京都電子工業 OX−08
測定方法	吸光光度法	吸光光度法
吸収方式	向流吸収管	向流吸収管
吸収液	2％中性よう化カリウム溶液	2％中性よう化カリウム溶液
測定範囲	瞬間値0～0.2、0.5ppm 一時間値0～0.2、0.5ppm	瞬間値0～0.2、0.5ppm 一時間値0～0.2、0.5ppm
大気採気流量	3ℓ／MIN	3ℓ／MIN
フローコントロラー	あ　り	な　し
吸収液流量	3mℓ／MIN	3mℓ／MIN
セル長	20mm	35mm
フィルター	金属干渉フィルター　365nm	金属干渉フィルター　365nm
流量計	フロート式面積流量計 0.5～5ℓ／min	フロート式面積流量計 0.5～5ℓ／min
純水洗浄装置	あ　り	あ　り

（取扱説明書及び環境大気常時監視マニュアルから作成）

5　調査方法及び考察

濃度計の精度試験方法は，おおむねJIS B 7957“大気中のオキシダント自動計測器”及び環境庁大気保全局の“オキシダント自動計測器の動的校正マニュアル”に準拠した。

(1)　使用機材

ア　ゼロガス及び希釈空気

室内空気を紫外線照射後にシリカゲル，活性炭，ソーダライム及びモレキュラシーヴ層を通し，窒素酸化物等を除去した精製空気を用いた。

イ　スパンガス

スパンガスは，オゾン発生装置を用いて発生させた。

スパンガスは，現状では高圧容器詰めのものがないため，発生器を用いてオゾンを発生させ，その濃度を基準法である1%KI手分析法で確認し校正等に用いる必要があり，本試験でもこの方法を用いた。つまり，校正用等のオゾンの濃度はJIS B 7957に定める方法によって決定し，この校正用オゾンにより感度確認を行ったオゾン計を用いて，オキシダント濃度計の試験に供した。

ウ　NO標準ガス

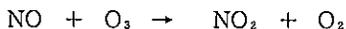
化学発光法による窒素酸化物計の校正には，JIS K 0001に定める高精度ガス約1.8ppmのものを用いて，濃度計の確認を行った。

調査にあたっては，標準ガスによる機差試験が主たる検討項目となる。このため，標準ガス濃度計としてのオゾン計を校正する必要があるのでこれらの検討から行った。

(2)　ガス滴定法（GPT）によるオゾン濃度計の校正

オキシダント計の性能試験や動的校正に当たっては，標準ガス（オゾン）による濃度ぎめを行う必要がある。オゾンの濃度ぎめは，1%KI溶液を用いて手分析で行うこととされている。ところが，手分析は工程が極めて煩雑であり実際の測定局での校正は困難である。このため動的校正マニュアルでも，1%KI法で校正されたオゾン計を2次標準として校正を行うこととされている。このため，分析者のばらつきを少なくするために，機器分析としてガス滴定法によるオゾン計の校正方法について検討した。

反応式は，以下のとおりである。

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

NO減少量を測定することによりオゾン濃度を求めることが出来る。

装置構成を図1に示す。

調査結果を表2，図2に示す。

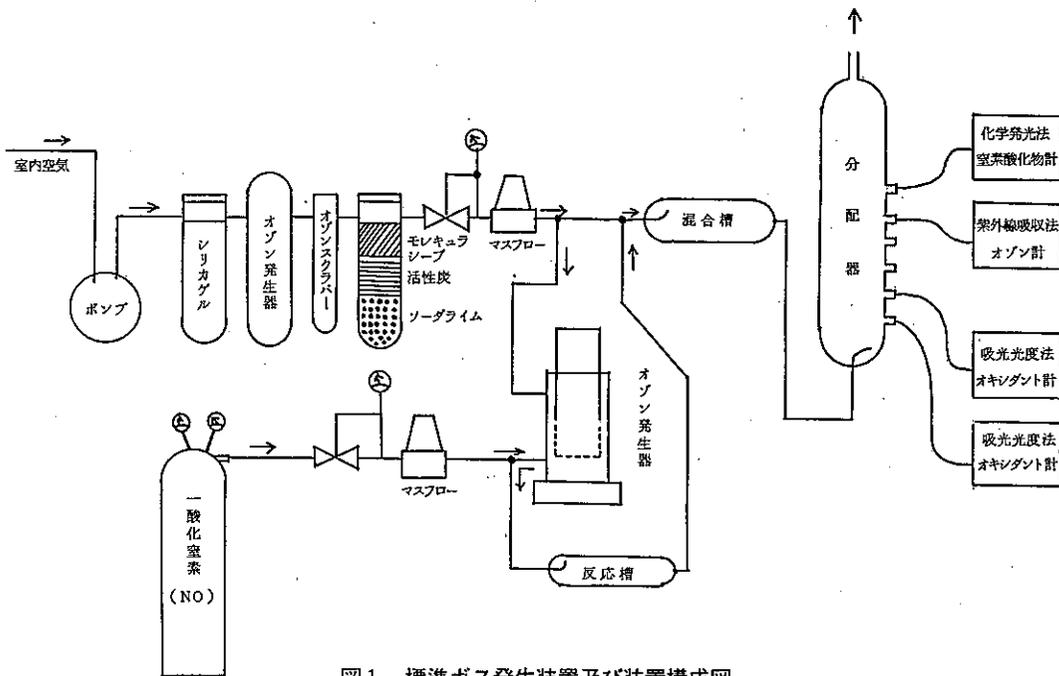



図1　標準ガス発生装置及び装置構成図

表2　1%KＩ法，ガス滴定法，オゾン計との比較

単位:ppb

	1回	2回	3回	4回
1% KI法	88	134	176	270
GPT法	86	127	179	268
オゾン計	86	129	176	268

注）1%KI法は3回採取の平均

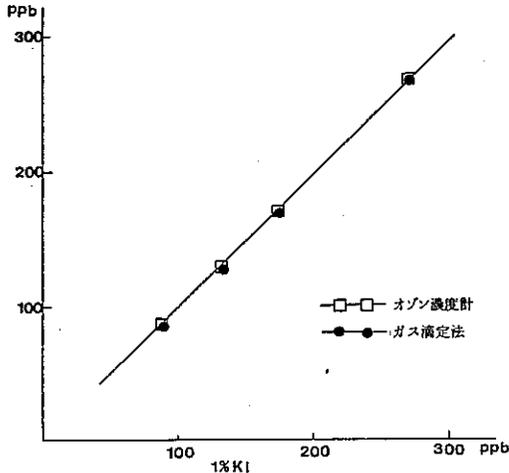



図2　1%KIとオゾン濃度計，ガス滴定法との比較

この調査測定結果によれば，1%KI法からの偏差はおおむね5%以下であり，オゾン濃度計，1%KI法及びガス滴定法とよい関係を示した。

このことから，ガス滴定法（GPT）によって校正されたオゾン濃度計の精度は高く，かつ実用性があるものと確認できた。

(3)　繰り返し（再現性）試験

試料大気導入口からゼロガスを所定の流量で導入し，指示が安定した後指示値を読み取り，次にスパンガスを所定の流量で導入し，指示が安定した後指示値を読み取った。以上の操作を3回繰り返し，ゼロ値及びスパン値の平均値を算出し，各測定値と平均値の偏差を求めた。スパン値の調査結果を表3に示す。平均値からの偏差は，いずれも0.5%以下でありJISの性能基準±2を満足していた。ゼロ値はいずれも1目盛り（2ppb）以下であった。

表3　繰り返し試験結果

単位:ppb

回　数	GXH－73M	OX－08
1	188 (0.5)	178 (0.5)
2	186 (−0.5)	178 (0.5)
3	187 (0.0)	176 (−0.5)
平均	187	177

（　）内は，平均値からの偏差（%）

偏差（%）＝（(調査値－平均値)／平均値)×100

(4)　ゼロドリフト試験

試料大気導入口から大気を導入し24時間連続測定を行い，測定開始時，24時間後及び中間に4時間以上の間隔をおいて2回以上ゼロガスを導入し測定を行い，ゼロ指示の設定値からの最大偏差を求めた。調査結果は，いずれも1目盛り以下であり，JISの性能基準を満足していた。

(5)　スパンドリフト試験

JISでは,ゼロドリフト試験において，試験開始，中間時及び終了時に4時間以上の間隔をおいてスパンガスを導入し測定を行い，指示値と設定値からの最大偏差を求めることとなっているが，本調査では，試験開始時及び終了時に調査を行った。調査結果を表4に示す。

JISの基準が，最大目盛りの4%以内でなければならないとされている。調査測定機の最大目盛り値が500ppbであるので，最大許容範囲は20ppbであり，基準値を満足していた。

表4　スパンドリフト試験結果

単位:ppb

	GXH－73M	OX－08	オゾン濃度
開始時	230	222	220
終了時	228	216	220
差	2	6	0

(6)　指示のふらつき試験

ゼロ及びスパンドリフト試験時に指示のふらつきを見たが，最大でスパンドリフト時で最大1目盛り程度（2ppb）であり，JISの性能基準の最大目盛り値の2%以下は満足していた。

(7) 温度影響試験

吸光光度法のオキシダント計は，中性よう化カリュウム溶液（KI）からよう素を遊離して吸光度を測定している。よう素の遊離は温度によって変化することは，いままでにも多くのレポートが出されているために確認を行った。このために室温を10～30度までの３段階で変化させた時の値を確認をした。調査結果を表５に示す。

表５　温度影響試験結果

単位：ppb

機　種	GXH－73M		OX－08	
オゾン濃度	268	108	268	108
30度（室温）	276	108	255	107
20	288	118	276	120
10	300	128	286	123

温度が低温になるほど，遊離したよう素の輝散が少なくなるために，指示値が高くなっているためと考えられる。

このことは，通常の動的校正を実施する場合の温度設定に関わってくることをしめしている。例えば，春先気温20度の時と夏期30度のときでは，１割程度の違いは出て来ることを示している。このため動的校正を恒温状態で実施することが望ましく，それが困難な時は夏期室温に近い状況で動的校正を実施することが望ましい。また，環境基準との関係では，冬季においても越えることがあるから，年２回程度の動的校正を実施することを検討することが必要であろう。

GXH－73Mには，動的校正実施時の温度が表示されており，表示温度は25度であり，今回の試験時における，室温24度の時オゾン濃度220ppbの指示値は，GXHは230ppb，OX－08は222ppbと偏差が５以下の指示を示した。

(8) 表示目盛り確認試験

表示目盛りと吸光度（濃度）との確認は，等価液を用いて実施した。表６，図３にその結果を示す。
この結果によれば，JISの性能基準である指示誤差（直線性）は校正用ガスで最大目盛りの±５％以内の基準に相当する性能は有していると考えられる。

両測定機を比較したの等価液に対する偏差では，GXHが小さい傾向にあった。

表６　表示目盛り確認試験結果

単位:ppbに換算

等価液濃度	48.1	120.3	240	361	481
GXH－73M	50	125	244	366	486
	(3.9)	(3.9)	(1.6)	(1.3)	(1.0)
OX－08	52	126	258	386	>500
	(8.1)	(4.7)	(7.5)	(6.9)	(3.9)*1

注）*1は，指示値を時間軸でみると500を少し超えたところなので500として算定した。
（ ）内は偏差　偏差（%）＝（（指示濃度－等価液濃度）／等価液濃度）×100

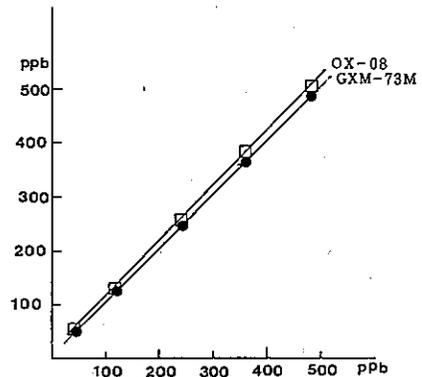



図３　等価液による直線性の確認

(9) 応答時間試験

吸光光度法による応答時間は，JISでは90％応答時間が10分間以内と定められている。試験に当たっては，220ppbの標準ガスを用いて測定した。２回の平均結果を表７に示す。いずれもJISの性能基準値を満たしている。

表７　応答時間試験結果

機　種	時間（分）
GXH－73M	6.7
OX－08	4.2

⑽　窒素酸化物の影響試験結果

窒素酸化物の影響は，JISでは６％以下でなければならないと定められている。今回の評価では，窒素酸化物(NOx) について評価を行った。調査結果を表８に示す。これによれば，６～10％程度の窒素酸化物の影響を受けている。

オキシダント濃度と窒素酸化物濃度はトレードオフの関係であり，一般環境でも100ppb程度まで上昇することはあるので注意を要す。

表８　窒素酸化物の影響試験結果

単位:ppb

回数	GXH－73M	OX－08	NO	NO_2	NOx
1	6 (6.1)	10 (10.3)	94	2	97
2	6 (6.1)	10 (10.3)	95	2	97
3	6 (6.1)	10 (10.2)	96	2	98
4	6 (6.1)	9 (10.2)	96	2	98
5	6 (6.1)	9 (10.2)	96	2	98
6	6 (6.1)	9 (10.2)	96	2	98
7	6 (6.1)	10 (10.3)	8	89	98
8	6 (6.1)	10 (10.3)	7	90	98

注）（　）内は，影響率(%)
影響率の算出は，R_{NOx} (Ox／NOx)×100
RNOx：計測器の窒素酸化物に対する影響率(%)
NOx　：窒素酸化物濃度(ppm)
Ox　　：窒素酸化物の導入した場合のオキシダント指示値(ppm)

JISによれば，0.5ppm付近の濃度の窒素酸化物を導入した時その影響が６％以下でなければならないと定められている。このため，酸化器の構造などについて更に検討する必要がある。

⑾　室内温度と吸収向流管付近の温度変化

室内温度が変化すると，オキシダント指示が変化するのはすでに確認されているが，影響の最も大きいのは，向流吸収管，ついで向流吸収管を出て吸光光度測定までの経路であると言われている。また，５（７）温度影響試験の結果で示されたように濃度計は温度影響を受けている。　このため，室温と吸収向流管付近の温度関係を捕らえた。また，最近の測定機は，吸収向流管付近の温度を測定しオキシダント指示値を補正出来るようになっている機種も多い。この点からも重要であると考えられる。しかし，測定機の係数を変化させるよりも室温の恒温化を図る必要がある。

調査結果より求めた回帰直線を図４に示す。室温に対する吸収向流管付近の温度は平均では，GXH－73Mは2.9℃，OX－08は2.0℃室温より高かった。

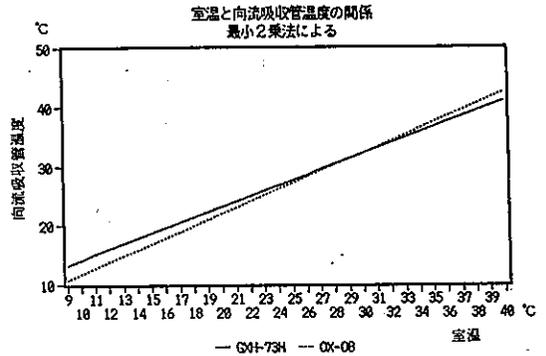



図４　室温と向流吸収管温度の関係
（最低２乗法による）

６　吸収向流管の汚れによる指示値の低下

オキシダント指示値は，吸収向流管の汚れによって指示が低下すると指摘されているところである。このため，自動洗浄装置を停止させた状態で稼働させて指示にどの程度の影響がでるかを調査した。調査結果を表９に示す。約10日間で約１割程度の指示低下を起こすことが認められた。

表９　向流吸収管の汚れによる指示低下

単位：ppb

	GXH－73M	OX－08
開始時	235	220
１日目	235 (0.0)	218 (0.9)
３日目	230 (－2.1)	214 (－2.7)
11日目	216 (－8.0)	198 (－10.0)

注）（　）内は，低下割合（%）

$$低下率(\%) = \frac{(開始指示濃度－調査時指示濃度)}{(開始時指示濃度)} \times 100$$

７　平行運転結果

各測定機の性能確認終了，向流吸収管の汚れによる指示値の低下試験時に，GXH－73MとOX－08の環境大気の平行運転を行った。平行運転調査期間中の２月は，オキシダント濃度が上がらず最大でも60ppbを越えること

は無かった。この時の回帰を求めると,Y＝0.81X＋4.34（R2＝0.94　N＝131）であり，スパンチェクを含めた回帰はy＝0.89X＋2.72（R2＝0.99　N＝135）となった。このことから，両機種の指示値の関係は高いと推定される。図5に回帰直線等を示す。

調査方法としては，集合採気管より環境大気を導入し各測定機に分岐し，それぞれのメーカーの仕様に従って採気分析した。調査時の室温は恒温とし，20℃，湿度約40～50%であった。

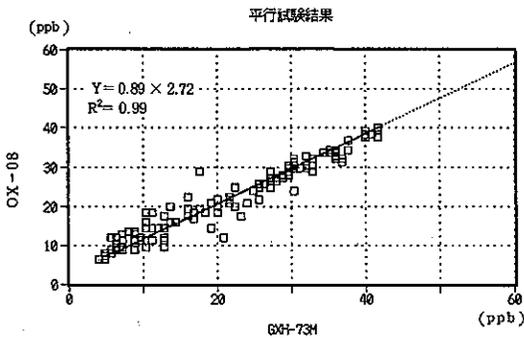



図5　平行試験結果

8　まとめ

オキシダント濃度計の性能試験結果から次のことが指摘できる。

① 今回調査した機器の温度影響は認められたので，室温管理を強化する必要がある。

② 窒素酸化物濃度の6%～10%程度の影響を受けている。更に酸化器等の構造について検討する必要がある。

③ JISに基づくその他の試験については，概ね基準を満足していた。

④ 吸収向流管の洗浄効果については認められる。

⑤ 滴定法による校正方法は，有効性が確認出来た。

参考文献

1）日本規格協会：JIS B 7457大気中のオキシダント自動計測器,（1976）.

2）環境庁大気保全局企画課：オキシダント自動計測器の動的校正マニュアル昭和52年7月.

3）環境庁大気保全局大気規制課編集，環境大気常時監視マニュアル（改訂版）.

4）（社）日本分析機器工業会　公害計測機器等検査基準作成についての調査報告書（オキシダント測定用計測器）昭和60年3月.